

ガス吸着法による積雪比表面積測定装置の開発

Development of the device for measuring snow specific surface area by gas adsorption

八久保晶弘 (北見工業大学), 山口悟 (防災科学技術研究所),
谷川朋範, 堀雅裕 (宇宙航空研究開発機構), 杉浦幸之助 (海洋研究開発機構),
庭野匡思, 朽木勝幸, 青木輝夫 (気象研究所)

Akihiro Hachikubo, Satoru Yamaguchi, Tomonori Tanikawa, Masahiro Hori,
Konosuke Sugiura, Masashi Niwano, Katsuyuki Kuchiki, Teruo Aoki

1. はじめに

温暖化の影響を受けやすいとされる雪氷圏において, 積雪アルベドは地表面への入力エネルギーを決定する重要な項目の一つである. 特に, 近赤外領域の積雪アルベドは積雪粒径や粒子の形状 (雪質) に大きく依存する¹⁾. ところが, 野外での積雪粒径測定は未だ目視による記録が主体であり, 雪質の判定とともに「測定者に依存しやすい」測定項目である. そもそも, 粒径測定の際には積雪層を破壊して粒子を採取している. また, 大粒のざらめ雪や鉛直方向に連結したしもざらめ雪のどの大きさを積雪粒径の代表的スケールとするのか, 明瞭に定義されていない. 我々の研究グループでは, 樹枝状六花の結晶の枝の幅や厚み, ざらめ雪の単結晶粒, しもざらめ雪の条線の間隔などをスケール付高倍率ルーペで測定し, これを“光学的粒径 (光学的に等価な粒径)”と定義して, データ解釈に利用している^{2), 3), 4)}. しかしながら, 目視観察で粒径分布を測定する困難に変わりはない. すなわち, 積雪アルベドをより直接的に表現する積雪物理量と, その革新的な測定方法が要請されている.

近年, 積雪アルベドは積雪の比表面積との相関がよい, との認識が広まりつつある. 積雪比表面積は従来, 片薄片による画像解析^{5), 6)}から求められてきたが, 極めて多大な労力を要する. X線CTやMRIなどの3次元可視化による方法も考えられるが, 測定装置は比較的大型であることや, 解像度の低さなどに難点がある. 一方, 表面にガス分子を吸着させ, その吸着量を測定する方法は, 多孔質体の表面積を測定する手法として広く用いられている. 吸着質にメタンを用いたBET吸着法⁷⁾は, 比較的容易に積雪比表面積を求められるものの, 測定システムは室内実験がベースとなっており, 現段階では野外観測で用いることは困難である. 本研究では, Legagneuxら⁷⁾が確立したBET吸着法による積雪比表面積測定法について追実験を行ない, 野外観測で利用可能な, 電源がなく補給等の限られた条件下でも運用できるガス吸着式積雪比表面積測定装置について検討を行なった.

2. 測定原理および吸着ガスの選定

非多孔性の固体表面では多分子層吸着が起こり, II型の吸着等温線 (ある温度における, 飽和蒸気圧で規格化された吸着ガスの相対圧と吸着量との関係) となる⁸⁾. この場合, BET吸着理論⁹⁾を適用して吸着等温線データからBETプロットを求め, 単分子層吸着量および吸着熱を推定することができる. 固体表面における吸着ガスの分子占有面積は文献で知られており⁸⁾, 単分子吸着量・分子占有面積・試料質量を用いて単位質量あたりの比表面積[$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$]が計算できる.

積雪比表面積はおおむね 100 ~2000 [cm² g⁻¹]のオーダーであるため、ガス吸着法で一般に用いられる窒素(液体窒素温度における蒸気圧が大気圧, 10⁵ Pa)では、吸着による圧力低下が相対的に小さく、これを読み取ることは極めて困難である。そこで、比表面積の小さな物質の場合には、感度向上のために蒸気圧の低いガス(例えばノルマルブタンやクリプトンなど)が用いられる。液体窒素温度におけるメタンの飽和蒸気圧(1294 Pa)は大気圧と比較して約 2 桁小さく、Legagneux ら⁷⁾はメタンを吸着ガスとして利用することにより、BET 吸着法で積雪比表面積の測定に成功している。

元来、比表面積測定法は化学分野の実験室内で行なわれてきたものであり、ガラスラインで構築された測定系は野外測定に到底向いていない。特に、寒剤としての液体窒素の利用は、野外での輸送・調達・保存の観点から避けるべきと考え、本研究では氷の融点以下で測定中の温度を一定に保つ手段として、塩化ナトリウムと氷(H₂O)との共晶点-21.2℃の利用を検討した。野外では積雪がふんだんにあり、デュワー瓶内で雪と塩を混ぜれば容易に実現可能であることがその理由である。この温度における飽和蒸気圧が 10³ Pa 程度の吸着ガスを調べたところ、アルカン炭化水素ではノルマルヘキサンが 1729 Pa で妥当と考えられた。本報告では、メタンおよびノルマルヘキサンを吸着質として用いることにした。なお、寒剤に関しては、測定時間の間だけ積雪を変質させずに温度を一定に保つことができればよい。塩化ナトリウムの純度は実験結果に影響せず、入手の容易な食塩で問題はないため、野外調査用途に適する。

3. 測定装置および測定方法

装置の基幹部分は Legagneux らの装置を参考に製作し、壊れやすいガラス製品の使用を避け、Swagelok 製品を主体としたオールステンレス製のシステムとした。図-1 に装置の概略図を示す。圧力計は MKS Baratron 製 112A 型ないし 722B 型(それぞれフルスケール 13.3 kPa および 1.33 kPa)を用いた。サンプル容器は容積 20mL の耐圧容器であり、メタンの場合は液体窒素温度、ノルマルヘキサンの場合は-21.2℃に保持した。一方、ガス溜めとして利用するリザーバ容器も同程度の容量とし、急激な温度変化を避け、常温で保持した。

まず、リザーバ容器にヘリウムを導入し、圧力測定後、サンプル容器のバルブを開放し、積雪の空隙部分にヘリウムを導入する。ヘリウムは吸着しないため、圧力変化から積雪の空隙体積が求められる。次に、ヘリウムを真空排気し、リザーバ容器に吸着ガスを導入し、ヘリウムと同様の手順を行なう。吸着ガスはその圧力に応じて氷表面にいくらか吸着するため、ヘリウムの時よりも圧力が低下する。少しずつ吸着ガスを導入しては吸着させることを繰り返し、吸着ガスの圧力と吸着量の関係(吸着等温線)を求める。なお、測定中の最大圧力は 1000 Pa 程度であり、ガスは理想気体であ

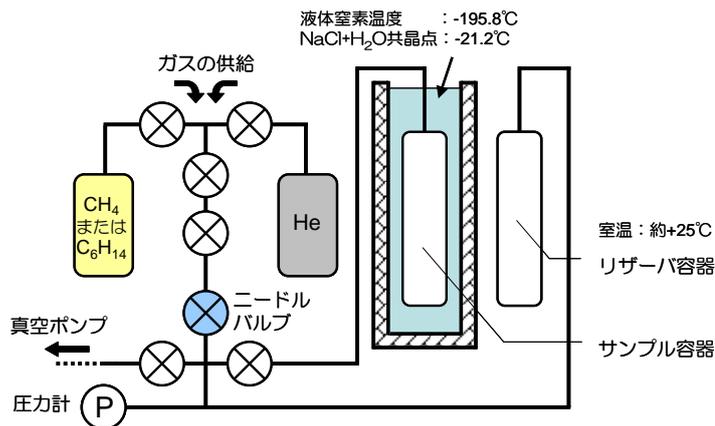


図-1 積雪比表面積測定装置の概略図

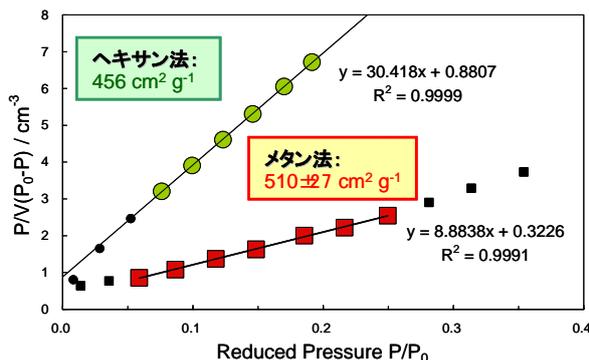


図-2 積雪試料の BET プロット

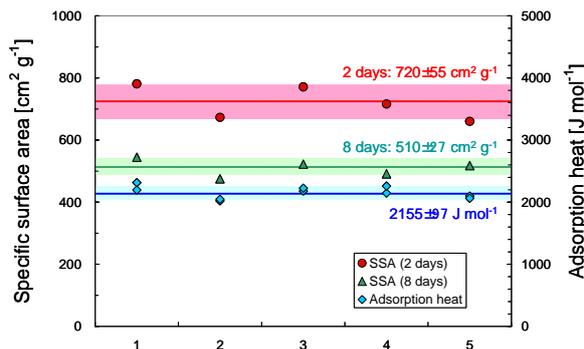


図-3 積雪試料の比表面積 SSA と吸着熱

ると仮定して計算を行なった。

吸着等温線から得られる BET プロット^{8), 9)}では、当該温度の吸着ガス飽和蒸気圧の約 1-2 割の領域で直線関係が現れる。この直線部分の傾きと切片から単分子吸着量と吸着熱を求め、分子占有面積と試料質量を用いて比表面積に換算した。

4. 測定結果

使用した積雪試料は 2012 年 2 月 26 日に北見工大敷地内で採取された積雪表層（新雪・こしまり）である。積雪試料は-18℃の低温室内で保管され、2 日後および 8 日後に低温室内で試料を採取し、比表面積の測定を実施した。図-2 は 8 日後の試料の BET プロットで、ヘキサン法は 1 例、メタン法は同一試料に関する測定 5 例のうちの 1 例を示した。それぞれで使用した寒剤温度における吸着ガス飽和蒸気圧の約 1-2 割の範囲内で直線関係が得られている。メタン法と比較して、ヘキサン法では比表面積計算値がやや小さいが、試料の不均一性によるものなのか、あるいは吸着ガス固有の問題なのか、現段階ではデータが少なく議論できない。

図-3 はメタン法で同一試料を 5 回連続で測定した場合の比表面積と吸着熱のばらつきを示したグラフである。測定回数は少ないものの、比表面積および吸着熱のばらつきはそれぞれ ±1 割以内、±5% 程度に収まり、Legagneux ら⁷⁾の比表面積の再現性 6%・確度 12%と同程度であった。また、約 1 週間の積雪試料保存中の変態過程による比表面積の低下がみられた。メタンの吸着熱は 2155 ± 97 [J mol⁻¹]であり、Legagneux ら⁷⁾の 2240 ± 200 [J mol⁻¹]とおおむね一致した。

5. 考察およびまとめ

我々の製作した積雪比表面積測定装置はおおむねうまく測定できていると言える。ヘキサン法の導入によって（寒剤としての）液体窒素利用の問題が回避されれば、真空ポンプ（到達圧力 1 Pa 以下）作動に必要な 200W 程度の電源の調達、野外観測仕様開発の最大の課題となる。あるいは、試料容器を多数準備し、調査現場では試料採取および大型保冷容器（ドライシッパーと呼ばれる、航空機で運搬可能な液体窒素温度保存容器など）での冷却保存を行ない、これを電源のあるベースキャンプに持ち帰って比表面積を測定する、などの運用上の工夫も必要だろう。また、メタンやヘキサンは可燃性ガスであり、吸着ガスの航空機等による輸送に関して大きな障害である。メタンの代用ガスとして、クリプトン（液体窒素温度における蒸気圧が 237 Pa）が挙げられる。吸着ガスとしては単原子分子であり理想的だが、蒸気圧が低いためにより

精密な測定が必要となる。なお、 -21.2°C で使用可能かつ適当な蒸気圧を有するガスは未だみつかっていない。ハロメタンに分類されるものでは、四塩化炭素やジクロロメタンが候補となるが、劇物ないし発がん性の疑われる物質である。

測定装置そのものに関しても、いくつかの解決すべき問題が残る。(1)ヘキサン法の -21.2°C では氷の昇華圧(約 93 Pa)を無視できず、氷の昇華過程とヘキサンの吸着過程が互いに独立している(すなわち、圧力測定値から氷の昇華圧を単純に差し引く)と仮定してよいかどうか、理論的検討が必要である。(2)ヘキサンはバルブ等で使用する真空グリスに溶解込み、真空時に脱ガスして測定値に影響を与えるため、グリスレスバルブが必須となる。(3)測定精度に大きく影響する、測定中の実験系の恒温管理に工夫が必要である。

謝辞

実験を進めるにあたり、北見工業大学マテリアル工学科の坂上寛敏氏には BET 吸着法に関する技術面での助言をいただいた。また、北海道大学低温科学研究所技術部の藤田和之氏には比表面積測定装置専用のサンプル容器と積雪サンプラーを製作していただいた。本研究は科研費(基盤研究 S:23221004)の助成を受け、平成 23 年度北海道大学低温科学研究所共同研究(「積雪変質・アルベド過程モデル開発のための積雪物理量及び熱収支に関する観測的研究」、代表者:青木輝夫)の一部として実施された。

【参考・引用文献】

- 1) Tanikawa, T., Aoki, T., Hori, M., Hachikubo, A., Abe, O. and Aniya, M., 2006: Monte Carlo simulations of spectral albedo for artificial snowpacks composed of spherical and non-spherical particles. *Appl. Opt.*, **45**(21), 5310-5319.
- 2) Aoki, T., Hachikubo, A. and Hori, M., 2003: Effects of snow physical parameters on shortwave broadband albedos. *J. Geophys. Res.*, **108**(D19), 4616, doi:10.1029/2003JD003506.
- 3) Hori, M., Aoki, T., Tanikawa, T., Motoyoshi, H., Hachikubo, A., Sugiura, K., Yasunari, T. J., Eide, H., Storvold, R., Nakajima Y. and Takahashi, F., 2006: In-situ measured spectral directional emissivity of snow and ice in the 8-14 μm atmospheric window. *Remote Sensing of Environment*, **100**(4), 486-502.
- 4) Aoki, T., Hori, M., Motoyoshi, H., Tanikawa, T., Hachikubo, A., Sugiura, K., Yasunari, T. J., Storvold, R., Eide, A., Stamnes, K., Li, W., Nieke, J., Nakajima, Y. and Takahashi, F., 2007: ADEOS-II/GLI snow/ice products – Part II: Validation results using GLI and MODIS data. *Remote Sensing of Environment*, **111**, 274-290.
- 5) 成田英器, 1969: 積雪の比表面積の測定 I. 低温科学, 物理篇, **27**, 77-86.
- 6) 成田英器, 1971: 積雪の比表面積の測定 II. 低温科学, 物理篇, **29**, 69-79.
- 7) Legagneux, L., Carbanes, A. and Dominé, F., 2002: Measurement of the specific surface area of 176 snow samples using methane adsorption at 77 K. *J. Geophys. Res.*, **107**(D17), 4335, doi:10.1029/2001JD001016.
- 8) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫, 2001: 吸着の科学 第 2 版. 丸善, 東京, 223pp.
- 9) Brunauer, S., Emmet, P. H. and Teller, E., 1938: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319.